

50. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium

September, 19-23, 2005

**Maschinenbau
von Makro bis Nano /
Mechanical Engineering
from Macro to Nano**

Proceedings

Fakultät für Maschinenbau /
Faculty of Mechanical Engineering

Startseite / Index:

<http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=15745>

Impressum

- Herausgeber: Der Rektor der Technischen Universität Ilmenau
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Scharff
- Redaktion: Referat Marketing und Studentische Angelegenheiten
Andrea Schneider
- Fakultät für Maschinenbau
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Kurtz,
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. med. (habil.) Hartmut Witte,
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Gerhard Linß,
Dr.-Ing. Beate Schlütter, Dipl.-Biol. Danja Voges,
Dipl.-Ing. Jörg Mämpel, Dipl.-Ing. Susanne Töpfer,
Dipl.-Ing. Silke Stauche
- Redaktionsschluss: 31. August 2005
(CD-Rom-Ausgabe)
- Technische Realisierung: Institut für Medientechnik an der TU Ilmenau
(CD-Rom-Ausgabe) Dipl.-Ing. Christian Weigel
Dipl.-Ing. Helge Drumm
Dipl.-Ing. Marco Albrecht
- Technische Realisierung: Universitätsbibliothek Ilmenau
(Online-Ausgabe) [ilmedia](#)
Postfach 10 05 65
98684 Ilmenau
- Verlag:  Verlag ISLE, Betriebsstätte des ISLE e.V.
Werner-von-Siemens-Str. 16
98693 Ilmenau

© Technische Universität Ilmenau (Thür.) 2005

Diese Publikationen und alle in ihr enthaltenen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt.

ISBN (Druckausgabe): 3-932633-98-9 (978-3-932633-98-0)
ISBN (CD-Rom-Ausgabe): 3-932633-99-7 (978-3-932633-99-7)

Startseite / Index:
<http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=15745>

Dr.-Ing. Stefan Mende

Zerkleinerung und Dispergierung im Bereich der Nanotechnologie

(publiziert in cfi, Berichte der DKG 92 (2005) 9)

EINLEITUNG

Der Bedarf an Rohstoffen im Nanometer-Bereich steigt immer mehr an. Diese Ausgangskomponenten werden für die Herstellung von Produkten mit speziellen Eigenschaften sowie mit immer höherer Homogenität, Löslichkeit oder Festigkeit (welche in einer höheren Produktqualität resultieren) oder mit selbstreinigenden, kratzfesten oder superhydrophilen und hydrophoben Oberflächen eingesetzt. Diese funktionsorientierten Vorteile sprechen dafür, dass sich diese Tendenz in Zukunft sowohl in der chemisch-pharmazeutischen Industrie der Mikroelektronikindustrie, der keramischen Industrie sowie der Mikroelektronikindustrie weiter verstärkt.

Zur Herstellung solcher Partikelsysteme kommen zwei Methoden in Frage. Bei der Kondensationsmethode bzw. bei „Bottom-up“-Verfahren entstehen die Partikel durch Aggregation molekular in gelöster flüssiger oder gasförmiger Form vorliegender Stoffe. Diese „Bottom-up“-Verfahren bieten den Vorteil, dass die Herstellung hochreiner nahezu monodisperser sphärischer Partikelsysteme möglich ist. Nachteil ist die in der Regel sehr geringe maximale Produktionsleistung. D.h. diese Verfahren bieten in der Regel nur eine begrenzte scale-up-Fähigkeit.

Die Herstellung feinsten Partikeln durch Zerkleinerung grober Partikeln wird als Dispersionsmethode oder als „Top-down“-Verfahren bezeichnet. Für eine solche Zerkleinerungsaufgabe müssen hohe Energiedichten zur Verfügung gestellt werden, wie sie in Rührwerkskugelmøhlen realisiert werden können. Rührwerkskugelmøhlen werden vorwiegend nass betrieben. Sie werden in vielen Industriezweigen zur Zerkleinerung von Rohstoffen sowie zur Dispergierung feiner Pigmente und von Produkten aus „Bottom-up“-Verfahren eingesetzt. Im Gegensatz zu den „Bottom-up“-Verfahren werden bei der Nasszerkleinerung in Rührwerkskugelmøhlen von der Kugelform abweichenden Partikeln erzeugt. Das Produkt liegt als Primärpartikeln stabilisiert in Suspension vor und kann bei vielen Anwendungen ohne zusätzliche

Vorbereitung direkt weiterverarbeitet werden. Der Hauptvorteil von Zerkleinerungsprozessen zur Herstellung von Nanopartikeln ist die Scale-up-Fähigkeit dieses Verfahrens. Ein Nachteil der Nasszerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen kann die Kontamination des Produktes durch Abrieb an den Mahlkörnern sein.

1. ZERKLEINERUNG IN RÜHRWERKSKUGELMÜHLEN

Bei Untersuchungen von Weit [1] zur Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen stellte sich die spezifische Energie, d. h. die dem Mahlraum zugeführte Energie bezogen auf die Masse bzw. das Volumen des Mahlgutes als umfassende Einflussgröße auf das Zerkleinerungsverhalten heraus. Weiterführende Untersuchungen veröffentlicht unter anderem durch Joost [2], Thiel [3], Bunge [4], Mankosa et al. [5], Stadler et. al. [6] und Roelofsen [7] mit unterschiedlich großen Mahlkörnern zeigen, dass neben der spezifischen Energie die Mahlkörpergröße einen großen Einfluss auf die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen hat. Durch die Anpassung der Mahlkörpergröße an die Zerkleinerungsaufgabe lässt sich der spezifische Energiebedarf zum Teil erheblich reduzieren. Das Zerkleinerungsverhalten von Rührwerkskugelmöhlen kann im wesentlichen durch die Parameter spezifische Energie E_m , Beanspruchungszahl BZ und Beanspruchungsenergie BE beschrieben werden (s. Kwade [8]).

Im sub-micronen Bereich wird das Verhalten der Produktsuspension mehr und mehr von den im Verhältnis ansteigenden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst. Infolge dieser Wechselwirkungen kann es zu spontanen Agglomerationserscheinungen oder zu einem Anstieg der Viskosität der Produktsuspension kommen. Werden Partikelgrößen kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ erreicht, entsteht ein Wechselspiel zwischen Agglomeration, Reagglomeration und Partikelbruch sodass scheinbar kein Zerkleinerungserfolg resultiert, obwohl weiterhin Energie in die Mühle eingetragen wird.

Bei Untersuchungen zur Zerkleinerung von Schmelzkorund (Al_2O_3), welche von Mende [10] durchgeführt wurden, wurden Reagglomerationserscheinungen sowie Änderungen im rheologischen Verhalten der Produktsuspension durch die schnelle elektrostatische Stabilisierung unterbunden.

1.1. EINFLUSS DER MAHLKÖRPERGRÖSSE UND DER UMFANGSGESCHWINDIGKEIT

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Mahlkörpergröße wurden Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid-Mahlkörper mit Durchmessern zwischen $200\text{ }\mu\text{m}$ und $1300\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt.

In Abbildung 1 ist die Entwicklung der Medianwerte der Partikelgrößenverteilung über der eingetragenen spezifischen Energie $E_{m,V}$ dargestellt.

Bei allen hier dargestellten Zerkleinerungsversuchen wurde die Produktsuspension über die gesamte Versuchsdauer bei einem pH-Wert von pH 5 stabilisiert, die Massenfeststoffkonzentration betrug $c_m = 0,2$, die Umfangsgeschwindigkeit war 12 m/s. Klar ist zu erkennen, dass mit zunehmender spezifischer Energie und abnehmenden Mahlkörperdurchmessern bei gleichen spezifischen Energieeinträgen ein feineres Produkt erzielt werden kann (s. Abbildung 1). Ergebnisse mit anderen Produktmaterialien bestätigen diese Ergebnisse.

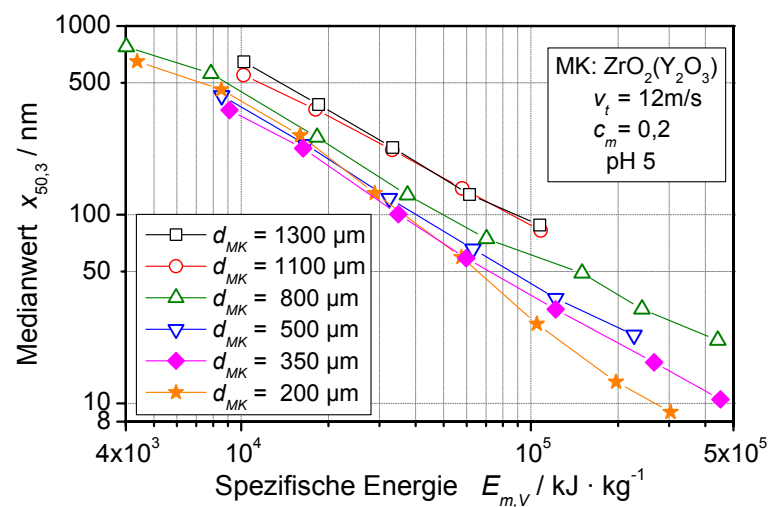


Abbildung 1: Einfluss der Mahlkörpergröße auf den Zerkleinerungsfortschritt

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten auf das Zerkleinerungsergebnis wurden Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid-Mahlkörper mit Durchmessern von 1300 µm, 800 µm und 200 µm bei Umfangsgeschwindigkeiten zwischen 6-15 m/s eingesetzt.

In Abbildung 2 sind die Medianwerte der Partikelgrößenverteilung über der eingetragenen spezifischen Energie $E_{m,V}$ dargestellt. Die Produktsuspension wurde bei einem konstanten pH-Wert von pH 5 stabilisiert, die Massenfeststoffkonzentration betrug $c_m = 0,2$.

Beim Einsatz von Mahlkörpern mit Durchmessern von 800 µm und 1300 µm konnte mit abnehmender Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit bei identischem spezifischen Energieeintrag eine feinere Produktpartikelgröße erreicht werden. Werden für die Zerkleinerung Mahlkörper mit einem Durchmesser von 200 µm genutzt, werden bis zu einem spezifischen Energieeintrag von ca. 30.000 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ bessere Zerkleinerungsergebnisse erzielt, je höher die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit ist. Wird der Energieeintrag weiter erhöht, nimmt jedoch die Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit, bei der das feinste Produkt erzielt wird, ab.

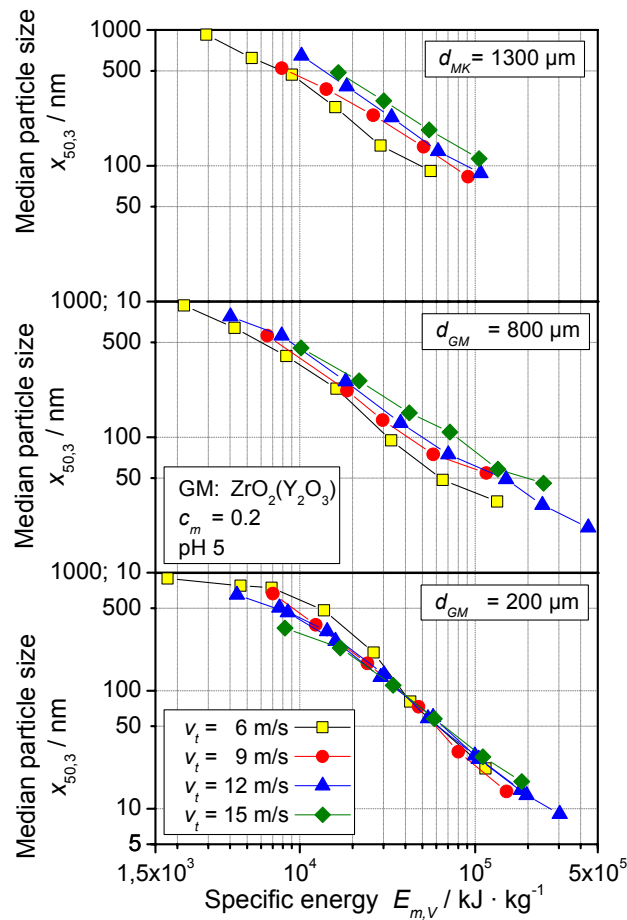


Abbildung 2: Einfluss der Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit auf das Zerkleinerungsergebnis

1.2. KONZEPT DER ENERGIEÜBERTRAGUNG UND –AUSNUTZUNG

Die Beanspruchungszahl BZ ist die absolute Anzahl an Beanspruchungsvorgängen und die Beanspruchungsenergie BE ist die bei einem Beanspruchungsvorgang auf die eingefangene Partikel übertragene Energie. Aus früheren Untersuchungen (Kwade [8], Becker [11] und anderen) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig ist bekannt, das spezifische Energie proportional zum Produkt aus der Beanspruchungszahl und der Beanspruchungsenergie ist (s. Gl. 1). Vergleichbare Zerkleinerungsergebnisse werden erreicht wenn zwei der drei Parameter BZ, BE_{MK} und E_m gleich groß sind.

Die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper ist die maximale Energie, welche bei einem Beanspruchungsvorgang von zwei kollidierenden Mahlkörpern auf die eingefangene Partikel übertragen werden kann. Die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper ist definiert als das Produkt aus der Mahlkörpergröße zur dritten Potenz, der Mahlkörperdichte und

Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit zum Quadrat.

$$E_m \propto BZ \cdot BE_{MK} \quad (1)$$

$$BE_{MK} = d_{MK}^3 \cdot \rho_{MK} \cdot v_t^2 \quad (2)$$

Bei früheren Untersuchungen mit Kalkstein, Aluminiumoxid und anderen Materialien wurde beobachtet, dass für jeden spezifischen Energieeintrag eine optimale Beanspruchungsenergie der Mahlkörper existiert, bei der das feinste Produkt erhalten wird.

In Abbildung 3 ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung über der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper BE_{MK} für verschiedene konstante spezifische Energieeinträge E_m aufgetragen. Dabei wurde die Beanspruchungsenergie der Mahlkörper über eine Anpassung der Mahlkörpergröße und der Umfangsgeschwindigkeit der Rührscheiben variiert. Die Abbildung zeigt deutlich, dass Optima der Beanspruchungsenergie bis in den Nanometer-Bereich existieren. Um Optima der Beanspruchungsenergie auch für Energieeinträge größer als $200.000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ zu finden ist eine weitere Reduzierung der Beanspruchungsenergie notwendig. Dies kann durch den Einsatz noch kleinerer Mahlkörper oder durch eine weitere Verringerung der Umfangsgeschwindigkeit der Mahlkörper erreicht werden. Es ist jedoch zu beachten, dass für Zerkleinerungsprozesse in diesem Feinheitsbereich Zerkleinerungszeiten von mehr als 64 Stunden benötigt werden.

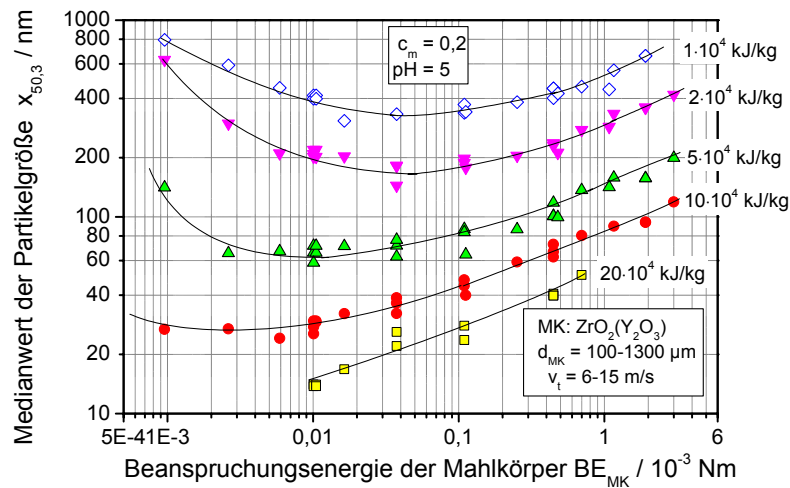


Abbildung 3: Zerkleinerungsergebnisse in Abhängigkeit von der Beanspruchungsenergie der Mahlkörper

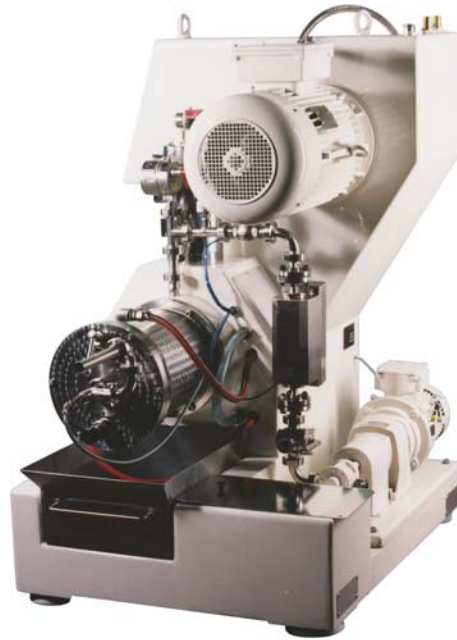


Abbildung 4: Hochenergiemühle, System Zeta II

2. DISPERGIERUNG IN RÜHRWERKSKUGELMÜHLEN

Für die Verwendung in photokatalytischen Beschichtungen wurden nanostrukturierte TiO_2 -Partikeln in einer Hochenergiemühle der Firma Netzsch-Feinmahltechnik GmbH dispergiert (s. Abbildung 4). Dabei wurden Y_2O_3 -stabilisierte ZrO_2 -Mahlkörper mit Durchmessern von $100\text{ }\mu\text{m}$ bei unterschiedlichen Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten eingesetzt. Die Mahlkörper wurden über ein Zentrifugalabtrennsystem im Mahlraum zurückgehalten. Zunächst wurden Versuche mit einer Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit v_t von 13 m/s durchgeführt. Dabei konnte der gewünschte Dispergiererfolg zwar erreicht werden (s. Abbildung 5), jedoch stellte man eine erhebliche Minderung des photokatalytischen Effektes sowie zunehmend amorphe Eigenschaften des Stoffsystems fest. Bei weiterführenden Untersuchungen mit der Röntgenstrukturanalyse zeigte sich, dass durch die hochenergetischen Beanspruchungen in der Mühle die Gitterstruktur des TiO_2 erheblich verändert wurde. Zusätzlich entstehende Peaks im Beugungsbild deuten auf Phasenumwandlungen an der Oberfläche hin (s. Abbildung 6). Dieses Ergebnis zeigt, dass für die Dispergierung von Nanopartikeln ohne Strukturschädigung sanftere Dispergierbedingungen erforderlich sind.

Bei anschließenden Dispergierversuchen mit einer Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit von 4 m/s konnten ohne Verlängerung der notwendigen Dispergierzeit bei geringeren spezifischen Energieeinträgen wesentlich bessere Dispergierergebnisse erreicht werden. Weiterhin konnte durch diese Anpassung der Betriebsparameter an die vorhandene Aufgabe Änderungen in der chemischen

Struktur sowie Phasenumwandlungen vermieden werden. Ebenfalls konnten die photokatalytischen Eigenschaften der TiO_2 -Partikeln verbessert werden.

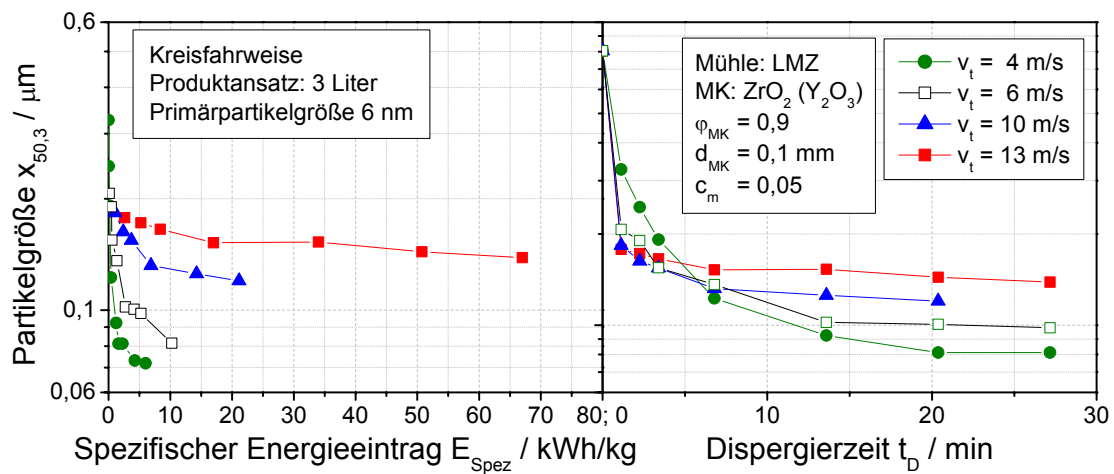


Abbildung 5: Dispergierung von TiO_2 in einer Hochenergiemühle

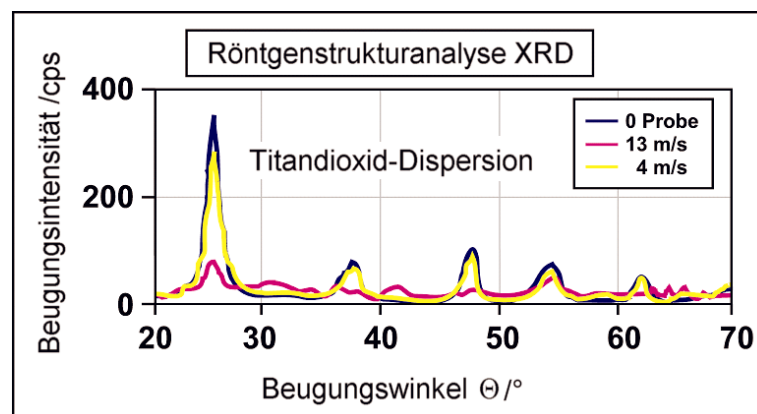


Abbildung 6: Röntgenstrukturanalyse dispergierter Produkte im Vergleich zum Rohmaterial

3. ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Artikel wird gezeigt, dass eine Zerkleinerung von groben Partikel bis in den Nanometer-Bereich durch Nasszerkleinerung in Rührwerkskugelmühlen möglich ist. Weiterhin wird gezeigt dass eine Dispergierung nanostrukturierter Partikeln in der Rührwerkskugelmühle sehr effektiv ist. Dabei ist der Einsatz von Feinstmahlkörpern erforderlich. Für Untersuchungen, wie sie von Mende [10] in einer konventionellen Mühle mit einer Siebpatrone am Ende des Mahlraums durchgeführt wurden konnten Mahlkörper mit Durchmessern kleiner als 200 µm in einem kontinuierlichen Betrieb nicht eingesetzt werden. Um diese Feinstmahlkörper in einem kontinuierlichen Betrieb der Mühlen einsetzen zu können, sind Maschinen erforderlich, welche die Mahlkörperabtrennung über Zentrifugalkräfte realisieren. Diese Zentrifugalabtrenn-systeme (s. Abbildung 7) sind in

herkömmlichen Netzsch-Maschinen standardmäßig installiert.



Abbildung 7: Zentrifugalabtrennsystem

Weiterhin ist für die Vermeidung von Änderungen in der Kristallstruktur der Produktmaterialien bei Dispergierprozessen nanostrukturierter Partikeln die Realisierung sanfter Beanspruchungsbedingungen sehr wichtig. Mit der von der NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH neu entwickelten Maschine ist eine problemlose Mahlkörperabtrennung für Mahlkörperdurchmesser bis hinab zu 50 μm auch bei geringen Rührscheibenumfangsgeschwindigkeiten möglich. Zusätzlich wurde bei der Konstruktion auf ein komfortables Handling mit Feinstmahlkörpern geachtet. Die neue Mühle wird erstmals auf der PowTech in Nürnberg vom 11.10.-13.10.2005 in der Halle 7, Stand 430 zu sehen sein.

Grinding and dispersion in the field of nanotechnology

(published in cfi, Berichte der DKG 92 (2005) 9)

INTRODUCTION

Demand for raw materials in the nanometer size range is constantly increasing. They are used for the production of materials with superior properties such as higher homogeneity, solubility or strength (which increases product quality) or surfaces with self-cleaning, scratch-resistant and super-hydrophilic and hydrophobic effects. These functional advantages of the materials are the impetus for the continuously increasing trend in the field of nanotechnology, especially in the chemical, pharmaceutical, ceramic and microelectronic industries.

Two different methods are available for nano-sized particle production. The condensation method or bottom-up process where the particles are formed by the aggregation of dissolved molecules in the liquid or gaseous state. The advantages of the bottom-up process are ultra-pure and almost mono-disperse spherical particle systems are produced. The disadvantage is the normally very low production efficiency, and the fact that these processes offer only a limited scale-up ability.

The second method is the production of ultra-fine particles by the comminution of coarser particles, which is called dispersion method or top-down process. For comminution processes down to the submicron particle size range high energy densities are required which can only be realized by wet comminution in stirred media mills. Stirred media mills are used in many different industries for the comminution of raw materials or the dispersion of products obtained from bottom-up processes. Contrary to bottom-up processes there are non-spherical particles produced by top-down processes. The particles are suspended in a stabilized dispersion, which in many cases can be functional without any further treatment. The main advantage of the top-down process is the nearly unlimited scale-up ability. A disadvantage of this method might be the contamination of the product caused by wear from the mill and grinding media.

1. GRINDING IN STIRRED MEDIA MILLS

Investigations about grinding in stirred media mills done by Weit [1] show that the comminution progress mainly depends on the specific energy input E_m , which is the total energy supplied to the grinding chamber related to the product mass. Further studies published (among others Joost [2], Thiel [3], Bunge [4], Mankosa et al. [5], Stadler et. al. [6] and Roelofsen [7]) show that besides the specific energy input the grinding media size has a significant influence on the comminution result.

The specific energy consumption can be reduced considerably by accommodating the grinding media size to the comminution problem. The comminution behavior of stirred media mills can essentially be described by the parameters specific energy E_m , stress number SN and stress energy SE (s. Kwade [8]).

In the sub-micron particle size range increasing particle-particle-interactions increasingly influences the behavior of the product suspensions. Due to these interactions spontaneous agglomeration of product particles often occurs and the viscosity of the product suspension increases [9]. If product particle sizes smaller than 1 μm are achieved, these interactions can lead to an interrelation between agglomeration, desagglomeration and comminution, thus no further comminution progress results in spite of increasing energy input.

For investigations of the comminution of fused corundum (Al_2O_3) by Mende [10] re-agglomeration phenomena as well as problematic changes in the rheological behavior of the product suspension were prevented by fast electrostatic stabilization.

1.1. INFLUENCE OF THE GRINDING MEDIA DIAMETER AND THE STIRRER TIP SPEED

To investigate the influence of the grinding media size, Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 -grinding media of different diameters between 200 μm and 1300 μm were used in experiments in conjunction with varying specific energy input. In Figure 1 the development of the median particle size is plotted versus the specific energy input $E_{m,v}$. In all experiments, the results of which are shown in Figure 1, the suspension was stabilized at a constant pH value of pH 5, the solids level or mass concentration was $c_m = 0.2$ and the stirrer tip speed was 12 m/s.

It clearly can be seen that with increasing specific energy input and decreasing grinding media diameter a finer product can be achieved at identical specific energies (Figure 1). Experience with other test materials confirms these results.

To investigate the influence of the stirrer tip speed on the comminution result experiments with Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 -grinding media with diameters of 200 μm , 800 μm and 1300 μm and stirrer tip speeds between 6 m/s and 15 m/s were performed.

In Figure 2 the median particle sizes $x_{50,3}$ are plotted versus the specific energy input $E_{m,v}$. In all experiments, the results of which are shown in Figure 2, the suspension was stabilized at a constant pH value of pH 5 and the mass concentration was $c_m = 0.2$.

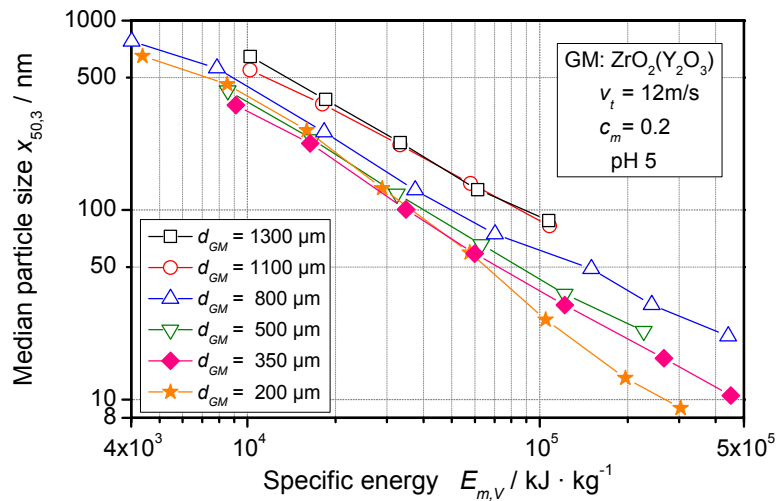


Figure 1: Influence of the grinding media diameter on the grinding progress

For the use of grinding media with diameters of 800 μm and 1300 μm it can be seen that with increasing specific energy input and decreasing stirrer tip speed a finer product can be achieved at identical specific energies. If grinding media with a diameter of 200 μm are used, up to specific energy inputs of about 30.000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, the stress energy which is transferred by the small grinding media to the relatively coarse particles is not always sufficient to break the particles during one specific stress event. More stress events are necessary, leading to relatively higher energy inputs. The best comminution result in this area is obtained with a stirrer tip speed of 15 m/s. For specific energy inputs higher than 30.000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ the stirrer tip speed at which the best comminution result is obtained decreases.

1.2. CONCEPT OF ENERGY TRANSFER AND ENERGY UTILIZATION

The stress number SN is the total number of stress events and the stress energy SE is the energy transferred to a product particle during one stress event. From earlier investigations at the Institute of Mechanical Process Engineering – mainly Kwade [8], Becker [11] and others – it is known that the specific energy $E_{m,V}$ can be regarded as being proportional to the product of the number of stress events SN and the stress energy of the grinding media SE_{GM} (s. eq (1)). Identical comminution results are produced if two of the three parameters, specific energy, number of stress events or stress energy, are equal.

The stress energy of the grinding media is the maximum energy that can be transferred from two colliding grinding media to the fed particle caught between the media. The stress energy of the grinding media is defined as the product of the grinding media diameter cubed, the grinding media density and the stirrer tip speed squared (s. eq (2)).

$$E_m \propto SN \cdot SE_{GM} \quad (1)$$

$$SE_{GM} = d_{GM}^3 \cdot \rho_{GM} \cdot v_t^2 \quad (2)$$

From earlier experiments with limestone and other test materials it is known that an optimum value of the stress energy of the grinding media SE_{GM} exists for a given specific energy E_m , at which the finest product is obtained [8]. In Figure 3 the median particle size is plotted versus the stress energy of the grinding media for different values of the specific energy input. The stress energy of the grinding media was adjusted due to a variation of the grinding media size and the stirrer tip speed. The density of the grinding media was constant.

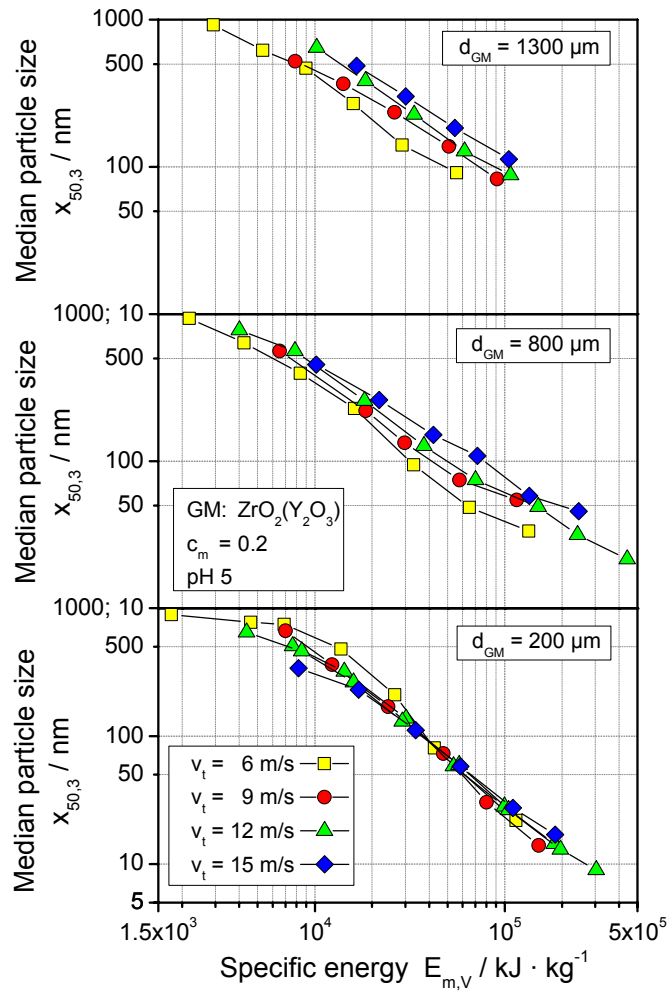


Figure 2: Influence of the stirrer tip speed on the grinding progress

The figure clearly shows that there exists an optimum value of the stress energy of the grinding media, even into the nano-range. To find optima for specific energy inputs higher than 200.000 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, the stress energy of the grinding media has to be further reduced. Optimization can be done by a further reduction of the grinding media diameter or by a reduction of the stirrer tip speed. However it has to be kept in mind that for those experiments, grinding times of more than 64 hours

are necessary.

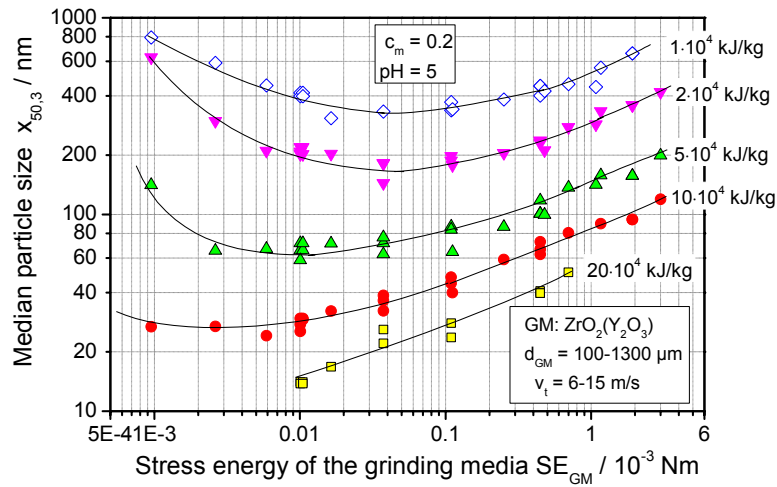


Figure 3: Comminution result versus the stress energy of the grinding media

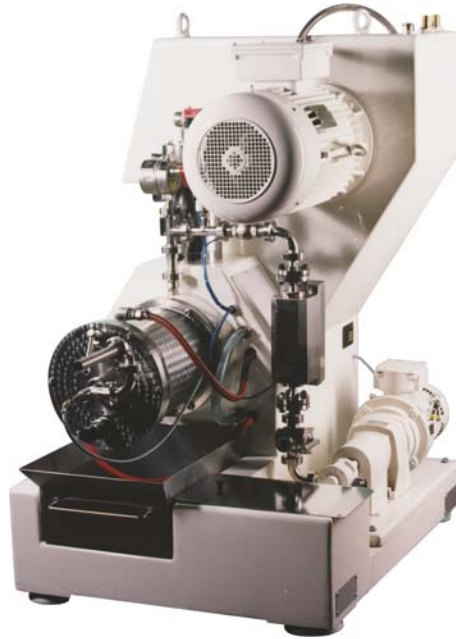


Figure 4: High-energy mill, system Zeta II

2. DISPERSION IN STIRRED MEDIA MILLS

Using a high-energy mill from NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH (s. Figure 4), nano-structured TiO_2 -particles were dispersed for a photo catalytic application. Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 -grinding media with a diameter of $100 \mu\text{m}$ were used with different stirrer tip speeds. The grinding media were separated by a system that utilizes centrifugal forces. Initially, experiments with a stirrer tip speed of about 13 m/s were performed. The desired dispersion progress was achieved, but the photo catalytic characteristics of the product were destroyed. Furthermore, a progressively amorphous

behavior was noted. Additional investigations with X-ray diffraction analysis showed that the crystal structure of the material was destroyed. New peaks in the XRD-diagram point out that a phase change at the surface of the product particles has occurred. Therefore, a milder dispersing process was necessary.

Experiments with lower stirrer tip speeds led to better dispersing results at the same dispersion time. Furthermore, the changes in the crystal structure of the product material could be prevented. Excellent photo catalytic characteristics of the product were obtained .

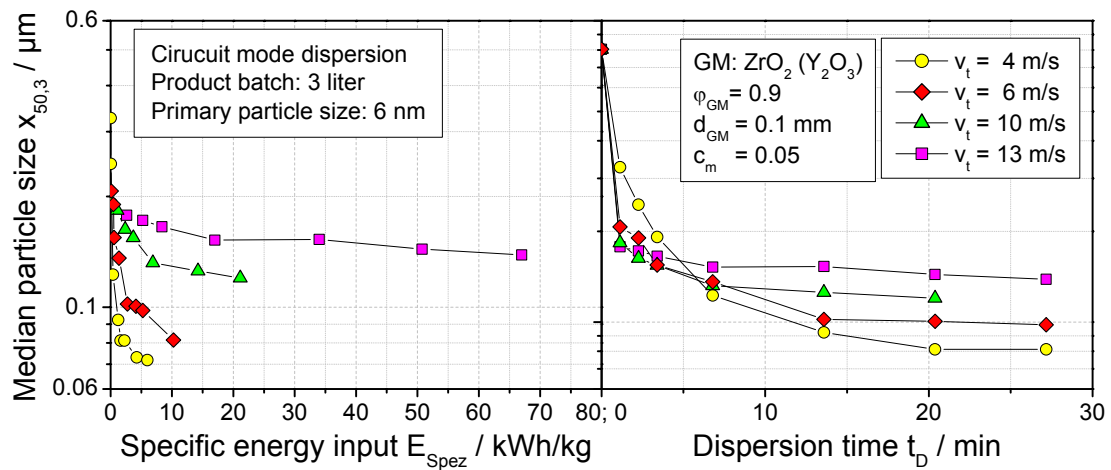


Figure 5: Dispersion of TiO_2 in a high-energy mill

Similar results were reached with diverse materials. The key to excellent dispersing result without any modifications of the crystal structure due to high stress energy events is the usage of small grinding media at low stirrer tip speeds which is only possible with effective grinding media separation systems.

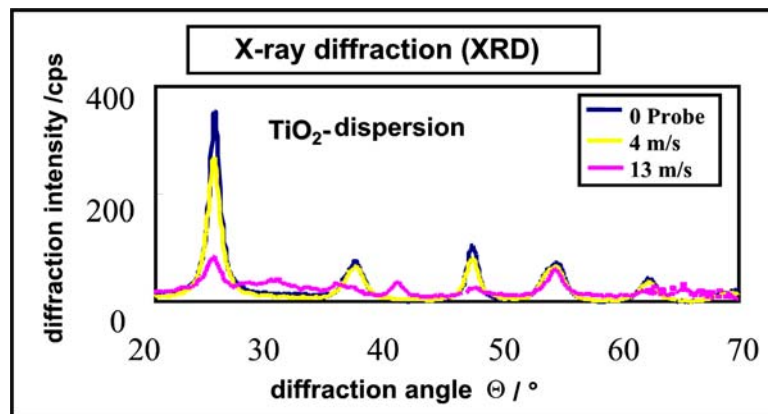


Figure 6: X-ray diffraction analysis of the dispersed product material compared to the raw material

3. CONCLUSIONS

This paper shows that comminution into the nanometer particle size range is possible by wet grinding in stirred media mills. Furthermore a dispersion of agglomerated particles in the nanometer size range in a stirred media mill is very effective. Consequently, the use of small diameter grinding media is crucial. For the tests performed, Mende used a stirred media mill with a conventional sieve cartridge on the end of the grinding chamber for grinding media separation. Grinding media with diameters smaller than 200 μm were too small to be used for continuous operation. To enable the use of grinding media of this size, machines that utilize centrifugal forces for grinding media separation (s. Figure 7) are required. The standard media separation systems installed in conventional NETZSCH machines utilize this process.

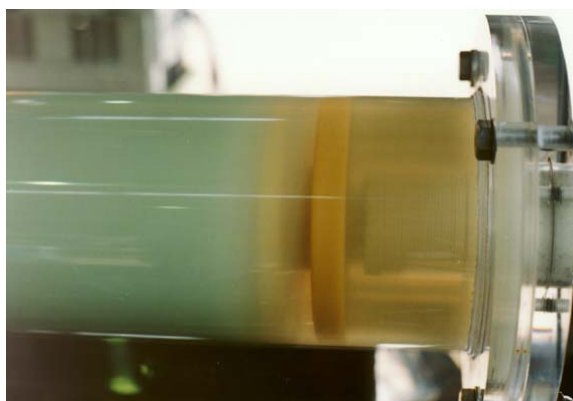


Figure 7: Centrifugal forces grinding media separation system

Furthermore for the avoidance of changes in the crystal structure of the product smooth conditions for dispersion processes of nanostructured particles are very important. With the new mill developed by the NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH a very well separation of grinding media with diameters down to 50 μm is possible even for low stirrer tip speeds. Furthermore the new mill guaranteed an easy handling of the very small grinding media.

The new mill will be presented for the first time on the exhibition “PowTech” in Nuremberg, from the 11th to 13th of October 2005 in hall 7 at stand 430.

References

- [1] Weit, H.: Betriebsverhalten und Maßstabsvergrößerung von Rührwerkskugelmöhlen. Dissertation, TU Braunschweig, 1988
- [2] Joost, B.: Zerkleinerung von Schmelz-korund und Mahlkörperverschleiß in Rührwerkskugelmöhlen. Dissertation. TU Braunschweig, 1995
- [3] Thiel, J. P.: Energiebedarf und Durchsatzverhalten der Kohlenasszerkleinerung in einer Rührwerkskugelmöhle. Dissertation, TU Braunschweig, 1993
- [4] Bunge, F.: Mechanischer Zellaufschluss in Rührwerkskugelmöhlen. Dissertation, TU Braunschweig, 1992
- [5] Mankosa, M. J., Adel, G.T., Yoon, R.H.: Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal. Powder Technology 49, pp. , 75-82, 1986
- [6] Stadler, N., Polke, R., Schwedes, J., Vock, F.: Nassmahlung in Rührwerksmöhlen. Chem.-Ing.-Tech. 62, pp. 907-915, 1990
- [7] Roelofsen, D.P.: Entwicklungen auf dem Gebiet des Pigmentdispergierens mit Rührwerkskugelmöhlen. Farbe + Lack 97, pp. 235-242, 1991
- [8] Kwade, A.: Autogenzerkleinerung von Kalkstein in Rührwerkmöhlen. Dissertation, TU Braunschweig, 1996 and Shaker Verlag, Aachen, 1997
- [9] Mende, S., Stenger, F., Peukert W., Schwedes, J.: Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. Powder Technology, 132, 2003, pp. 64-73
- [10] Mende, S., Stenger, F., Peukert W., Schwedes, J.: Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills, Journal of Material Science, 39, 2004, pp. 5223-5226
- [11] Becker, M.: Zerkleinerung keramischer Rohstoffe und Simulation der Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen. Dissertation, TU Braunschweig, Cuvillier Verlag, Göttingen, 1999

Autorenangabe:

Dr.-Ing. Stefan Mende
NETZSCH Feinmahltechnik GmbH
D-95100 Selb/Bavaria
Phone.: +49(0)9287 797 215
Fax: +49(0)9287 797 149
E-mail: stefan.mende@nft.netzsch.com